

明 細 書

現場成形ガスケット用組成物及びガスケット、並びに、（メタ）アクリル系重合体及びその硬化性組成物

5 技術分野

本発明は、現場成形ガスケット用組成物及びガスケット、並びに、（メタ）アクリル系重合体及びその硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、分子末端に（メタ）アクリロイル系基を有するビニル重合体を必須成分とする、現場成形ガスケット組成物及びガスケットに関する。並びに、（メタ）アクリロイル基を分子末端に少なくとも1個有し、原子移動ラジカル重合により製造された（メタ）アクリル系重合体およびその硬化性組成物に関する。

背景技術

アクリルゴムはその耐熱性、耐油性などの特徴から自動車のエンジン周りを中心とした機能部品、保安部品等として使用されており、ガスケットはその中の一つの大きな製品形態である。しかしガスケットは、未加硫ゴムに充填材、加硫剤等の配合剤を混練した後に加硫成形することにより得られるが、アクリルゴムの場合、混練時にロールに付着したり、シーティング時に平滑になりにくかったり、あるいは成形時に非流動性である等の加工性の悪さと加硫速度の遅さ、あるいは長時間のポストキュアが必要である等硬化性の悪さに問題がある。またシー

15

20

またガスケットの材料としては、シリコン材料や、ウレタンアクリレートを主成分としたものが使われているが、シリコン材料では近年の高性能エンジンオイルであるS Jグレードエンジンオイルやオートマチック車用のトランスミッションオイルやギヤーオイルの一部ではシリコンに与えるダメージが大きく、

25

2

イミノキシシランと水酸化亜鉛の含量が5～50重量%である塩基性炭酸亜鉛を配合する方法等（特許文献2）のこれまでの技術では解決できない状況になってきている。一方、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂を主成分としたものは、耐油性に優れたものが示されているが（特許文献3）、主鎖中にエーテル結合や

5 エステル結合を有するために長期耐熱性に問題がある。本発明者らはこれまでに、主鎖をリビングラジカル重合により得られるアクリル重合体とし、その末端に（メタ）アクリロイル基を有する重合体について報告しているが（特許文献4）、ガasketとして必要な物性である圧縮永久歪および耐油性については述べられていない。

- 10 また、分子末端に（メタ）アクリロイル系基を有する重合体は、光重合および熱ラジカル重合することができ、1分子中に（メタ）アクリロイル系基を2つ以上含む場合には、硬化物を与えることが知られている。

このような、（メタ）アクリロイル系基を分子末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレン

15 ンオキシド等のポリエーテル系重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

上に例示した、イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合

20 で得られるビニル系の重合体で末端に（メタ）アクリロイル系基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、（メタ）アクリル系重合体は、高い耐熱性、耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有している。

25 （メタ）アクリロイル系基を分子鎖末端に有する（メタ）アクリル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に（メタ）アクリロイル系基を有するものに比べて弾性等の硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、こ

3 -

れまで多くの研究者によってその製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。

耐熱性、耐侯性を有する（メタ）アクリロイル系基を分子末端に有する化合物については、ビスフェノールAを主鎖部分に有するもの（特許文献5）等が知ら
5 れているが、架橋した場合の、架橋点間分子量が小さく硬化物の柔軟性等が得られない。

分子末端に（メタ）アクリロイル系基を有するものとしては、ウレタンアクリレートが挙げられるが（特許文献6）、耐油性には優れているが、長期耐熱性に問題がある。

10 また、湿分硬化による（メタ）アクリル系重合体が報告されているが（特許文献6）、硬化形式が異なるため、速硬化性などが求められる分野での適応は難しい。本発明者らはこれまでに、主鎖をリビングラジカル重合により得られるアクリル重合体とし、その末端に（メタ）アクリロイル基を有する重合体について報告しているが（特許文献4）、耐油性を向上させた主鎖については述べられてい
15 ない。

〔特許文献1〕特開2000-154370号

〔特許文献2〕特開平3-203960号

〔特許文献3〕特開昭64-112号，特公平3-32593号

20 〔特許文献4〕特開2000-72816号，特開2000-95826号

〔特許文献5〕特許2683883号

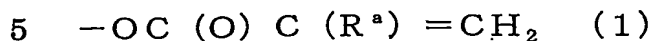
〔特許文献6〕WO02-68482

発明の開示

25 耐熱性、耐侯性、耐油性、硬化性、圧縮永久歪などに優れた、現場成形ガスケット用組成物およびガスケット、並びに、末端に（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル系重合体及びその硬化性組成物を提供するものである。

本発明は、以下の構成からなる新規な現場成形ガスケット用組成物及びガスケットを提供するものである。すなわち本発明は、

1) 一般式 1



(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体
[重合体(I)]を10～100重量%含有し、硬化させた時の硬化物がJIS
K 6262に規定される圧縮永久歪が40%以下であることを特徴とする上記

10 現場成形ガスケット用組成物、

2) 重合体(I)を10～100重量%含有し、耐油性を要求される部位のシール
に用いられることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物、

3) 重合体(I)を10～100重量%含有し、耐油性および耐熱性を要求される
部位のシールに用いられることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物

15 、

4) 重合体(I)を10～100重量%含有し、自動車のエンジンの周辺に用い
られることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物、

5) 重合体(I)を10～100重量%含有する現場成形ガスケット用組成物で
あって、その硬化物の耐油性が、JIS K 2215に規定される陸用3種5
20 号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験のいずれか一項目で、重合
体(I)の主鎖の繰り返し単位をアクリル酸ブチル単独に変えた重合体からなる
組成物の硬化物の耐油性を上回ることを特徴とする、上記現場成形ガスケット用
組成物。

6) 重合体(I)が、(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする上記現
25 場成形ガスケット用組成物、

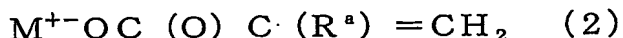
7) 重合体(I)が、アクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする上記
現場成形ガスケット用組成物、

8) アクリル酸エチル及び／またはアクリル酸 2-メトキシエチル及び／またはアクリル酸 2-エトキシエチルを重合体 (I) の必要な構成単位とすることを特徴とする現場成形ガasket用組成物、

9) 重合体 (I) が以下の工程：

5 末端にハロゲン基を有するビニル系重合体に、

一般式 2



(式中、 R^a は水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。 M^{+} はアルカリ金属イオン、または 4 級アンモニウムイオンを表す。)

10 以示される化合物を反応させること；

により製造されるものである上記現場成形ガasket用組成物、

10) 重合体 (I) の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合により製造されるものである上記現場成形ガasket用組成物、

11) 重合体 (I) の主鎖が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されるものである上記現場成形ガasket用組成物、

12) 重合体 (I) の数平均分子量が、3000 以上であることを特徴とする上記現場成形ガasket用組成物、

13) 重合体 (I) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比の値が 1.8 未満のものである上記現場成形ガasket用組成物、

14) ラジカル重合性の基を持つ、モノマー及び／又はオリゴマーを含有しても良い上記現場成形ガasket用組成物、

15) (メタ) アクリロイル系基を有する、モノマー及び／又はオリゴマーを含有しても良い上記現場成形ガasket用組成物、

25 16) さらに光重合開始剤又は熱重合開始剤を含有しても良い上記現場成形ガasket用組成物、に関する。

さらに、本発明は、

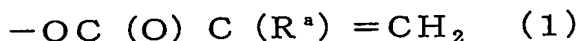
6

1 7) 上記現場成形ガスケット用組成物からなる現場成形ガスケットであり、
 1 8) 硬化方法として、活性エネルギー線照射や熱による硬化を利用するもので
 もよい。

本発明は、以下の構成からなる、耐油性に優れた（メタ）アクリル系重合体に

5 関する。すなわち本発明は、

1) 一般式 1



(式中、 R^a は水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。)

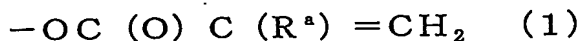
で表される基を分子末端に少なくとも 1 個有し、その硬化物の耐油性が J I S

10 K 2215 に規定される陸用 3 種 5 号の潤滑油に対する J I S K 6258
 の浸漬試験のいずれか一項目で、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の
 硬化物を上回ることを特徴とする、原子移動ラジカル重合により製造された（メ
 タ）アクリル系重合体である。

本発明は、上記（メタ）アクリル系重合体、および、光重合開始剤または熱重

15 合開始剤を含有する硬化性組成物である。

本発明は、一般式 (1)



(式中、 R^a は水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。)

で表される基を分子末端に少なくとも 1 個有し、アクリル酸エチル及び／又はア

20 クリル酸アルコキシアルキルを（メタ）アクリル系重合体の必須な構成単位とす
 ることを特徴とする、原子移動ラジカル重合により製造された（メタ）アクリル
 系重合体を含有する硬化性組成物である。本発明の硬化性組成物に含まれる（メ
 タ）アクリル系重合体は、その構成単位であるアクリル酸アルコキシアルキルが
 アクリル酸 2-メトキシエチル及び／またはアクリル酸 2-エトキシエチルであ
 25 ることが、耐油性がより良好であるため好ましい。本発明の硬化性組成物は、良
 好な耐油性を有するため、現場成形ガスケット用として好適に適用できる。

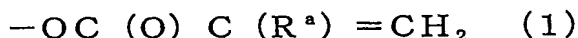
本発明によれば、圧縮永久歪が小さい硬化物を与える現場成形ガスケット用組成物を提供することができる。本発明の現場成形ガスケット組成物によれば、例えば、耐熱性、耐侯性、耐油性、又は硬化性に優れる現場成形ガスケットを得ることができる。

- 5 また、本発明によれば、良好な耐熱性や柔軟性などの物性を維持しながら、耐油性にも優れた、末端に（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル系重合体およびその硬化性組成物を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明の現場形成ガスケット用組成物は、

一般式 1



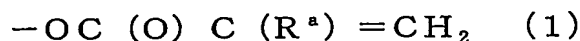
（式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。）

で表される基を1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体

- 15 [重合体（I）]を10～100重量%含有することを特徴とするものである。

本発明の現場形成ガスケット用組成物は、

一般式 1



（式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。）

- 20 で表される基を1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体
[重合体（I）]を10～100重量%含有し、硬化させた時の硬化物がJIS
K 6262に規定される圧縮永久歪が40%以下であることを特徴とするもの
である。本発明における圧縮永久歪とは、圧縮装置により、スペーサーを用いて
硬化物を所定率圧縮し、その圧縮状態を150℃で70時間維持した後、硬化物
25 を圧縮装置から取り外して圧縮状態から解放し、23℃で30分経過後の硬化物
の厚みを測定し、その測定値を下記式に代入することによって算出される値を言
う。

$$C_s (\%) = 100 \times [(t_0 - t_2) / (t_0 - t_1)]$$

上記式において、 C_s は圧縮永久歪（％）、 t_0 は硬化物の元（圧縮前）の厚さ（mm）、 t_1 はスペーサーの厚さ（mm）、 t_2 は圧縮装置から取り外した時点から30分経過後の硬化物の厚さ（mm）を示す。

- 5 重合体（I）はアクリル酸エステル系重合体が好ましく、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチルのうち、少なくともいずれか1つを重合体（I）の必須な構成単位とすることがさらに好ましい。主鎖がリビングラジカル重合により製造されることが好ましい。リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることがさらに好ましい。
- 10 い。また、硬化物の強度向上などの観点から、補強性シリカ等の添加が有効である。本発明の現場成形ガasket用組成物は、特に限定されないが、UVや電子線などの活性エネルギー線又は熱により硬化させることが好ましく、良好な硬化性、圧縮永久歪を得るために特にUVや電子線などの活性エネルギー線による硬化が好ましい。
- 15 以下に本発明の成形ガasket用組成物について述べる。

<重合体（I）について>

（メタ）アクリロイル系基の数は特に限定されないが、重合体（I）同士が架橋するという観点から1分子あたり1個未満であると硬化性が悪くなるので、1個以上が好ましく、1.2～4個であることがより好ましい。

- 20 また、（メタ）アクリロイル系基は分子の側鎖及び／又は末端のいずれに存在していても構わないが、ゴム弾性の点からは分子の末端に存在することが好ましい。

- （メタ）アクリロイル系基の R^a は、水素原子、又は、炭素数1～20の有機基を表し、好ましくは水素原子、又は、炭素数1～20の炭化水素基である。また、炭素数1～20の炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、ニトリル基等が挙げられ、これらは水酸基等の置換基を有していてもよい。炭素数1～20のアルキ
- 25

ル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数7～20のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

R^aの具体例としては特に限定されず、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (nは2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

重合体(I)の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、

(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアarylマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；プタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ) アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、耐油性や低温特性等の観点から、更に好ましくは、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチルのいずれかを含む(共)重合体等である。アクリル酸エチルとアクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸ブチルの共重合体が最も好ましく、耐油性や低温特性等の物性を考慮し、そ

の比率を変化させることが可能である。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および
5 /あるいはメタクリル酸を表す。

重合体（I）の分子量分布〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比〕は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、さらに好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.5以下であり、特別に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。なお、本発明におけるGPC測定の際には、通常は、クロロホルム又はテトラヒドロフラン等を移動相として、ポリスチレンゲルカラム等を使用し、分子量の値はポリスチレン換算値等で求めている。
10

重合体（I）の数平均分子量は500～100000の範囲が好ましく、
15 3000～40000がさらに好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。

<重合体（I）の製法について>

重合体（I）の製法については特に限定されない。ビニル系重合体は一般に、
20 アニオン重合あるいはラジカル重合によって製造されるが、モノマーの汎用性、あるいは制御の容易さからラジカル重合が好ましい。ラジカル重合の中でも、リビングラジカル重合、あるいは、連鎖移動剤を用いたラジカル重合によって製造されるのが好ましく、特に前者が好ましい。

重合体（I）を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始
25 剤としてアゾ系化合物、過酸化剤などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合

法」に分類できる。

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり
5、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類
10 することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られない
15 という問題点もある。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。
20

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。
25

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖

が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization : ATRP) などがあげられる。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Sawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、基本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジ

カル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

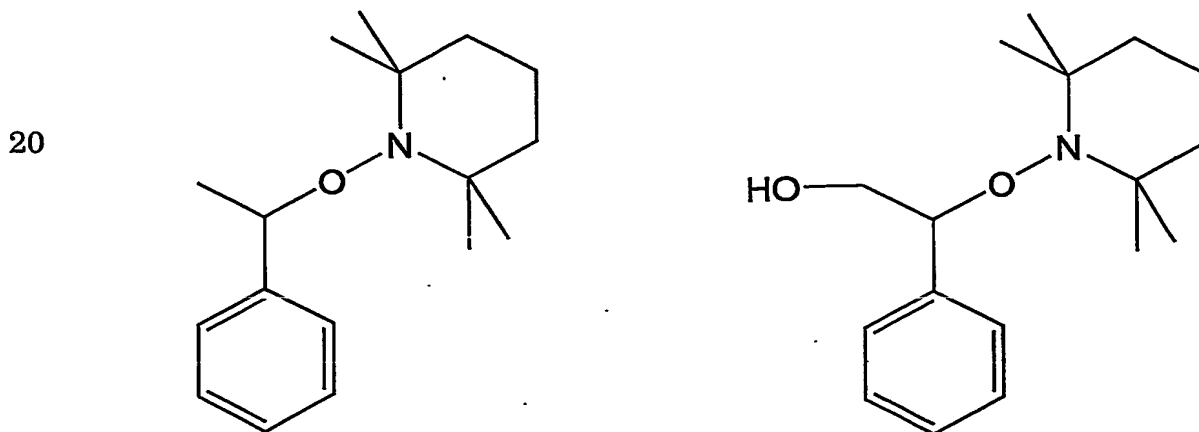
次に、リビングラジカル重合について説明する。

そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（ $=N-O\cdot$ ）をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッ

ピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1～10モルが適切である。

- 5 ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。
- 10 Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体

16

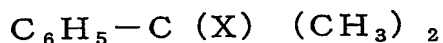
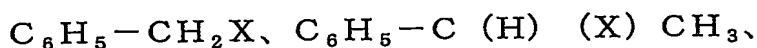
が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体
 が得られる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノ
 マー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移
 5 動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

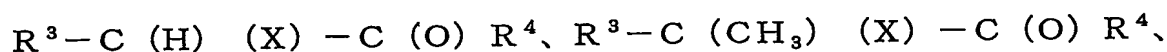
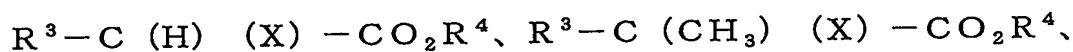
次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重
 合法について説明する。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素－
 ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカル
 10 ボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化
 スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

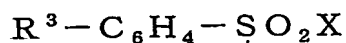
具体的に例示するならば、



15 （ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ
 素）



（式中、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～
 20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、ま
 20 たはヨウ素）



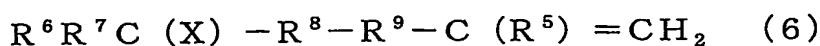
（上記の各式において、 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭
 素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、
 25 臭素、またはヨウ素）

等が挙げられる。

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を

有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に上記一般式 2 で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式 6 に示す構造を有するものが例示される。

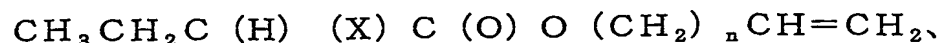
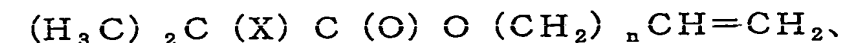
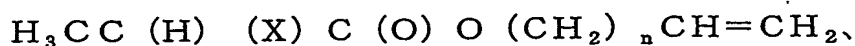
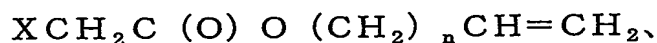


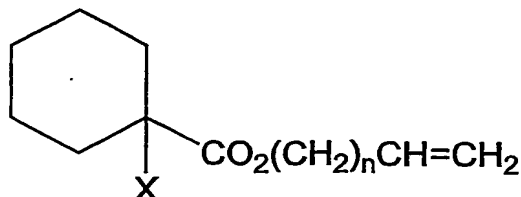
(式中、 R^5 は水素原子、又はメチル基、 R^6 、 R^7 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は他端において相互に連結したもの、 R^8 は $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、又は $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^9 は直接結合、又は1個以上のエーテル結合を含んでも良い炭素数1～20の2価の有機基、 X は塩素、臭素、又はヨウ素)

置換基 R^6 、 R^7 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^6 と R^7 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

R^9 の1個以上のエーテル結合を含んでも良い炭素数1～20の2価の有機基としては、例えば、1個以上のエーテル結合を含んでも良い炭素数1～20のアルキレン基等が挙げられる。

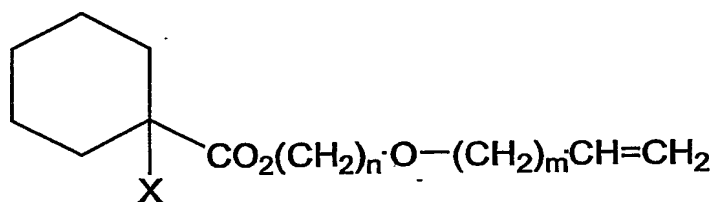
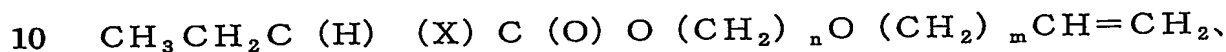
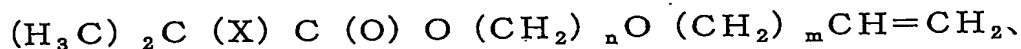
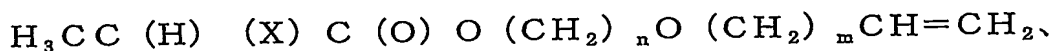
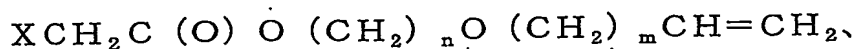
一般式6で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、





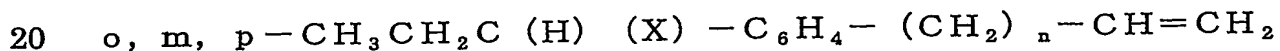
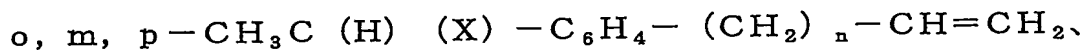
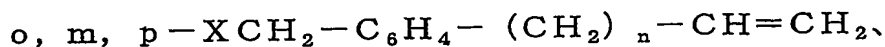
5

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

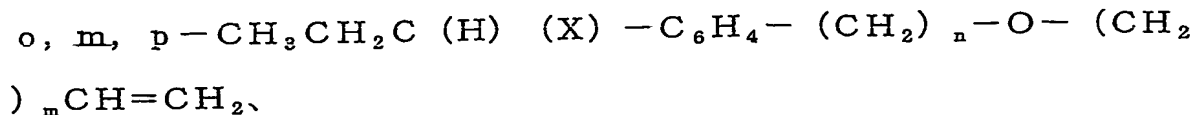
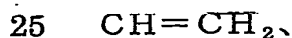
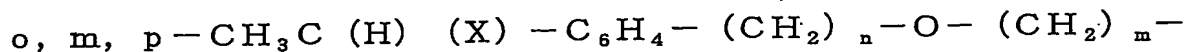
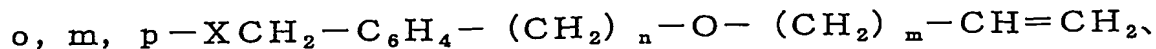


15

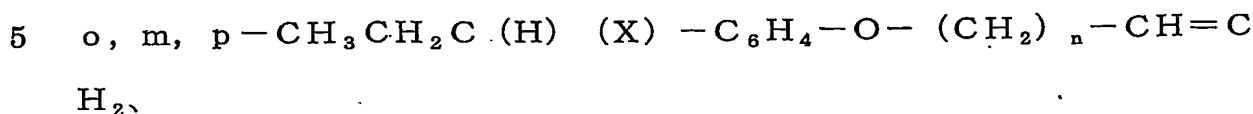
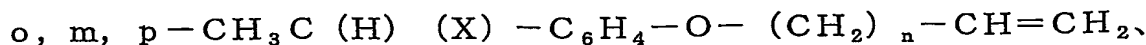
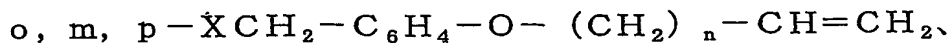
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、
mは0～20の整数)



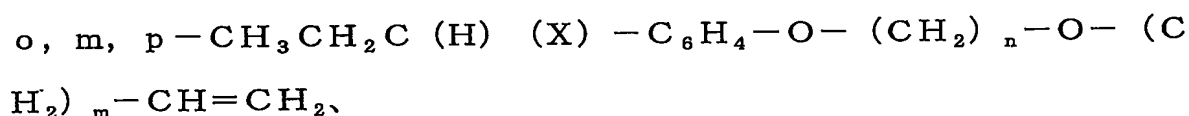
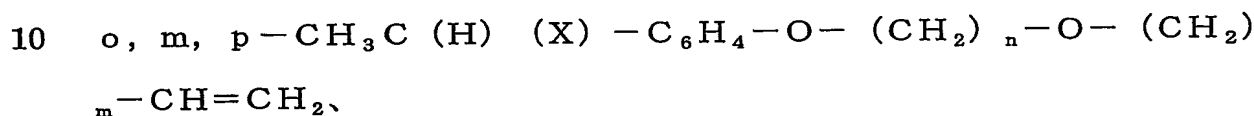
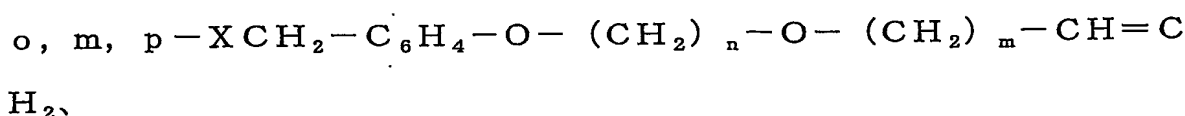
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



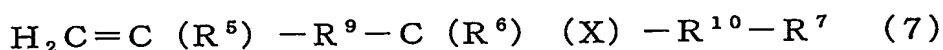
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、

15 mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式7で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、Xは上記に同じ、 R^{10} は、直接結合、 $-C(O)-O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

20

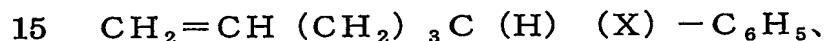
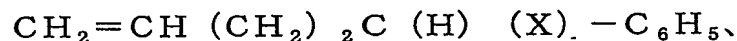
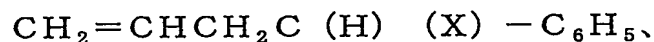
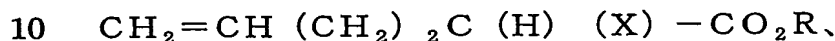
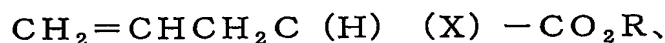
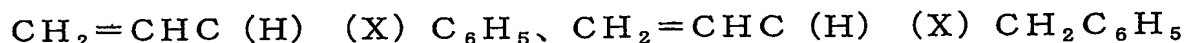
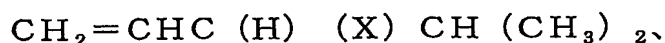
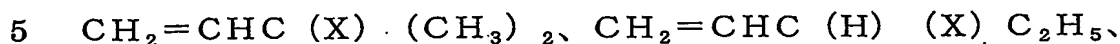
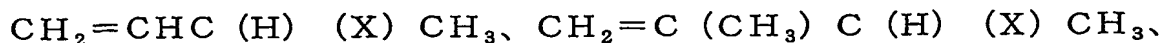
R^9 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{10} として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^9 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化する

25

20

ために、 R^{10} としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

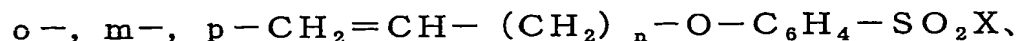
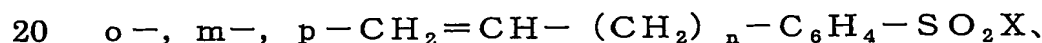
一般式7の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等を挙げることができる。

アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

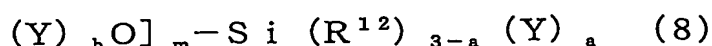
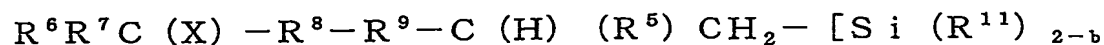


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

等である。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例え

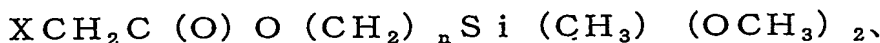
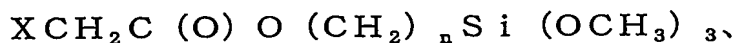
25 ば一般式8に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 X は上記に同じ、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または

(R')₃SiO—(R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってよく、異なっていてよい)で示されるトリオルガノシ
 5 ロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であ
 ってもよく、異なっていてよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が
 2個以上存在するときそれらは同一であってよく、異なっていてよい。 a は
 0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0～19の
 整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

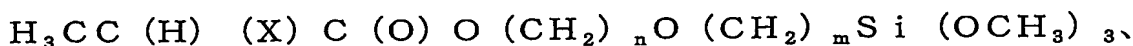
10 一般式(8)の化合物を具体的に例示するならば、



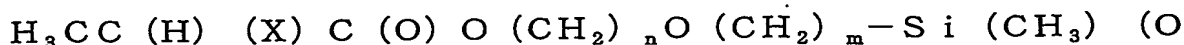
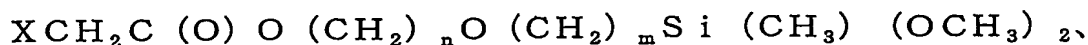
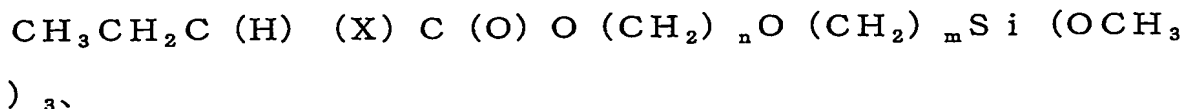
15 $CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2、$



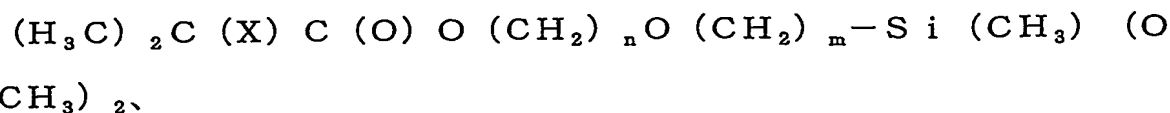
(上記の各式において、 X は塩素、臭素、ヨウ素、 n は0～20の整数、)



20 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3、$



25 $CH_3)_2、$



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

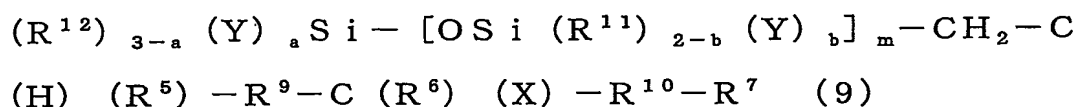
- 5 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- 10 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- 20 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- 25 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

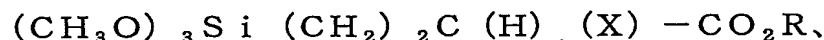
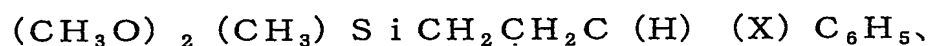
- 5 上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(9)で示される構造を有するものが例示される。



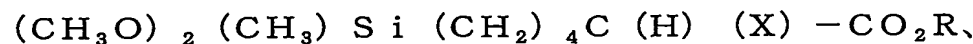
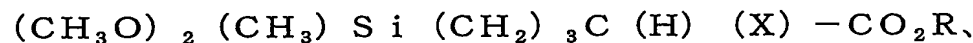
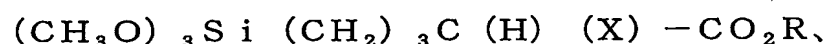
(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、a、b、m、X、Yは上記

- 10 に同じ)

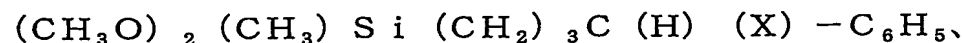
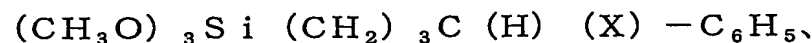
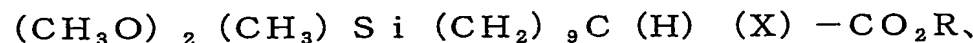
一般式(9)の化合物を具体的に例示するならば、



- 15 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R、$



- 20 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R、$

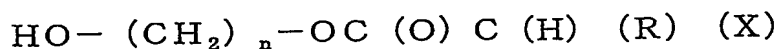


- 25 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5、$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホンル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



- 5 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

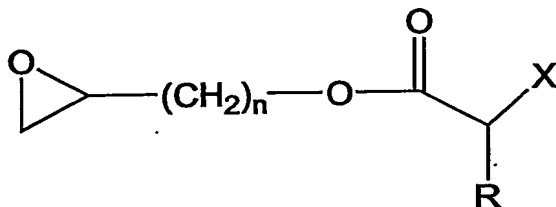
上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホンル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



- 10 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホンル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

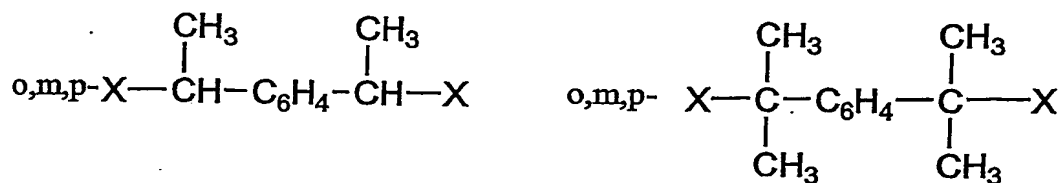
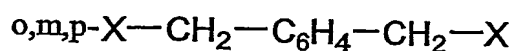
15



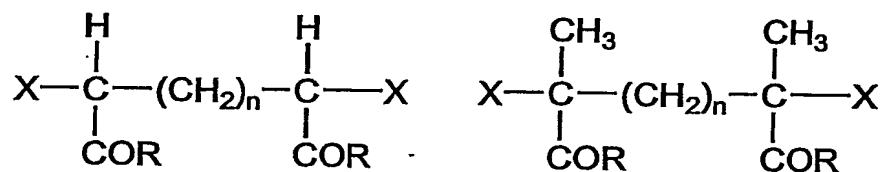
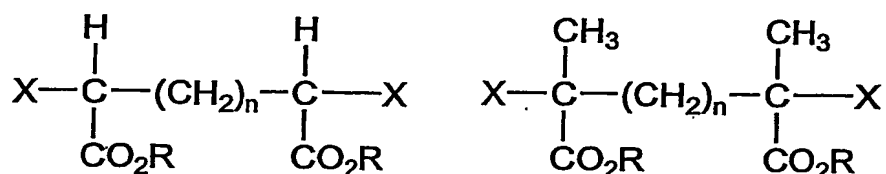
- 20 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

本発明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホンル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

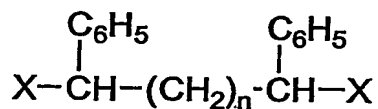
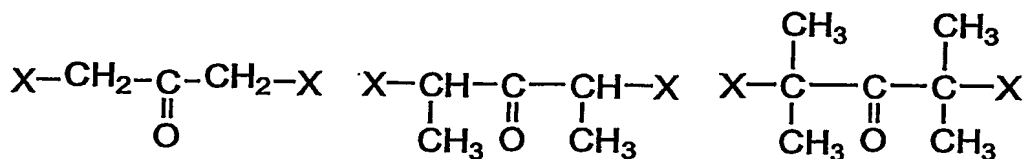
25



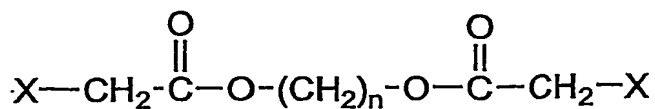
(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



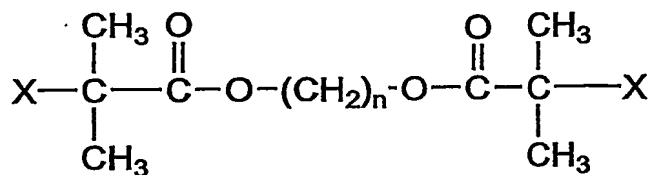
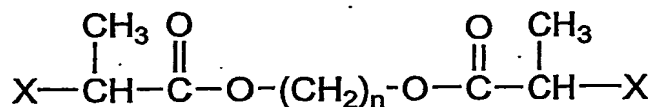
(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラ
ルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

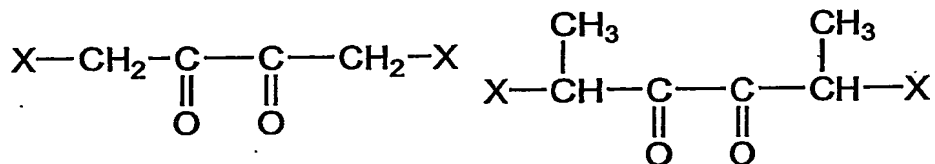


5

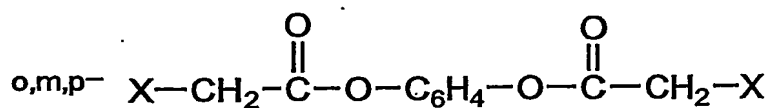
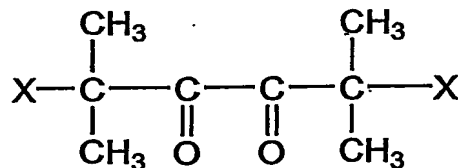


10

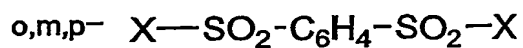
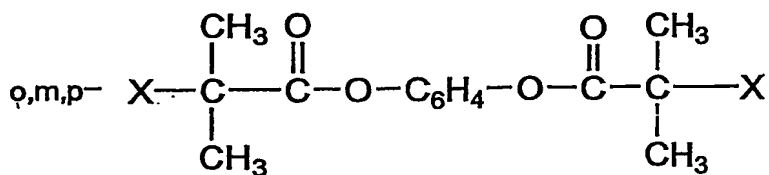
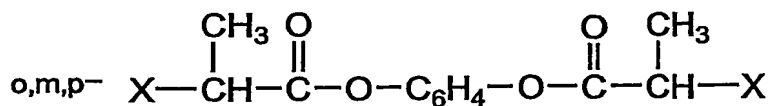
(式中、nは1～20の整数、Xは塩素 臭素 またはヨウ素)



15



20



25

(式中、Xは塩素 臭素 またはヨウ素)

等があげられる。

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子を添加することができる。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好適である。

20 重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、25 プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の

カーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または２種以上を混合して用いることができる。また、重合は室温～２００℃の範囲で行うことができ、好ましくは５０～１５０℃である。

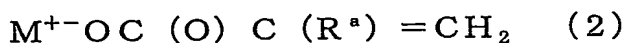
<官能基導入法>

- 5 重合体（Ⅰ）の製造方法は特に限定されないが、例えば上述の方法により反応性官能基を有するビニル系重合体を製造し、反応性官能基を（メタ）アクリロイル系基を有する置換基に変換することにより製造することができる。以下に、本発明の重合体の末端官能基の導入について説明する。

ビニル系重合体の末端に（メタ）アクリロイル系基を導入する方法としては、

- 10 限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

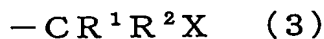
（導入方法１）末端にハロゲン基を有するビニル系重合体と、一般式２で示される化合物との反応による方法。



（式中、 R^a は水素、または、炭素数１～２０の有機基を表す。 M^{+} はアルカリ

- 15 金属イオン、または４級アンモニウムイオンを表す。）

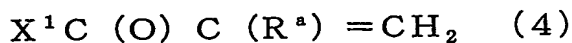
末端にハロゲン基を有するビニル系重合体としては一般式３に示す末端構造を有するものが好ましい。



（式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。

- 20 X は、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。）

（導入方法２）末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式４で示される化合物との反応による方法。



（式中、 R^a は水素、または、炭素数１～２０の有機基を表す。 X^1 は塩素、臭

- 25 素、または水酸基を表す。）

（導入方法３）末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式５で示される化合物との反応によ

る方法。

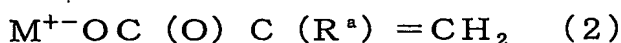


(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 R' は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

- 5 以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

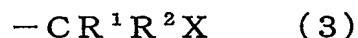
<導入方法1>

導入方法1は末端にハロゲン基を有するビニル系重合体と、一般式(2)で示される化合物との反応による方法である。



- 10 (式中、 R^a は水素原子、又は、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属イオン、又は4級アンモニウムイオンを表す。)

末端にハロゲン基を有するビニル系重合体としては、特に限定されないが、一般式(3)に示す末端構造を有するものが好ましい。



- 15 (式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。 X は、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)

末端にハロゲン基を有するビニル系重合体、特に、一般式(3)で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合
20 する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

一般式(2)で表される化合物としては、特に限定されない。

R^a における炭素数1～20の有機基としては、前述と同様のものが例示される。 R^a の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、

- 25 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

M^+ はオキシアニオンの対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イ

オン、4級アンモニウムイオン等が挙げられる。アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられる。4級アンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。 M^+ として好ましくは、アルカリ金属イオン、より好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

一般式(2)のオキシアニオンの使用量は、一般式(3)のハロゲン末端に対して、好ましくは1～5当量、より好ましくは1.0～1.2当量である。

10 この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル等が用いられる。

15 反応温度は特に限定されないが、好ましくは0～150℃、より好ましくは10～100℃である。

<導入方法2>

導入方法2は、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式(4)で示される化合物との反応による方法である。

20
$$X^1C(O)C(R^a)=CH_2 \quad (4)$$

(式中、 R^a は水素原子、又は、炭素数1～20の有機基を表す。 X^1 は塩素、臭素、又は水酸基を表す。)

一般式(4)で表される化合物としては、特に限定されない。

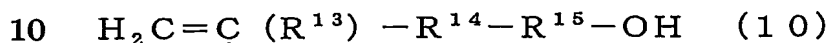
R^a における炭素数1～20の有機基としては、前述と同様のものが例示される

25 。 R^a の具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。末端に

5 水酸基を有するビニル系重合体を製造する当該方法は、特に限定されないが、以下のような方法が例示される。

(a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式 (10) 等で表される一分子中に重合性のアルケニル基及び水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{13} は水素原子又は炭素数1～20の有機基を示す。 R^{14} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、又は、 $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表す。 R^{15} は直接結合、又は1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

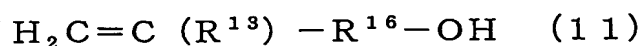
15 ここで、 R^{13} は水素原子、メチル基が好ましい。また、 R^{14} がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^{14} がフェニレン基のものはスチレン系化合物である。

なお、一分子中に重合性のアルケニル基及び水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には、重合反応の終期

20 あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基及び水酸基を有する化合物を反応させる方法。

25 このような化合物としては特に限定されないが、一般式(11)に示される化合物等が挙げられる。



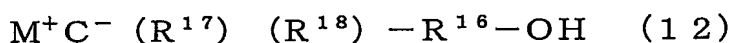
32

(式中、 R^{13} は上記と同じ。 R^{16} は1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

上記一般式(11)で示される化合物としては、特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平4-132706号公報等に掲示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

- 10 (d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(12)等で表される水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



- 15 (式中、 R^{16} 及び M^+ は上記と同じ。 R^{17} 、 R^{18} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、又は、一方が上記電子吸引基で、他方が水素原子、炭素数1～10のアルキル基又はフェニル基を表す。)

- R^{17} 及び R^{18} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基) 等が挙げられる。置換基 R は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基又はフェニル基である。 R^{17} 、 R^{18} としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ 、 $-CN$ が特に好ましい。

- 25 (e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 (3) で表されるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、下記一般式 (13) 等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式 (14) 等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^{16} 及び M^+ は上記と同じ。)



(式中、 R^{16} 及び M^+ は上記と同じ。)

- 10 本発明では、(a) ~ (b) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から (b) の方法がさらに好ましい。

また (c) ~ (f) のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から (f) の方法がさらに好ましい。

- 15 一般式 (4) で表される化合物の使用量は、ビニル系重合体の末端水酸基に対して、好ましくは 1 ~ 10 当量、より好ましくは 1 ~ 5 当量である。

この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル等が用いられる。

反応温度は特に限定されないが、好ましくは 0 ~ 150℃、より好ましくは 10 ~ 100℃である。

<導入方法3>

- 25 導入方法3は、末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式 (5) で示される化合物との反応による方法である。

34



(式中、 R^a は水素原子、又は、炭素数1～20の有機基を表す。 R' は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

R^a における炭素数1～20の有機基としては、前述と同様のものが例示される

- 5。 R^a の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、
 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $-\text{CN}$ 等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

- R' の炭素数2～20の2価の有機基としては、例えば、炭素数2～20のアル
 キレン基(エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等)、炭素数6～20のアル
 10 キレン基、炭素数7～20のアルキレン基等が挙げられる。

一般式(5)で表される化合物としては、特に限定されないが、特に好ましい化
 合物として、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通りである。

- ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使
 15 用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニ
 ルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイ
 ソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシ
 アネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソ
 シアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート
 20 等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用す
 ることもできる。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。

より優れた耐候性を得る点から、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフ
 ェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を
 用いるのが好ましい。

- 25 ジイソシアネート化合物の使用量は、ビニル系重合体の末端水酸基に対して、好
 ましくは1～10当量、より好ましくは1～5当量である。

また、反応溶媒としては特に限定されないが、非プロトン性溶媒等が好ましい。

35

反応温度は、特に限定されないが、好ましくは0～250℃、より好ましくは20～200℃である。

一般式(5)で表される化合物の使用量は、残存イソシアネート基に対して、好ましくは1～10当量、より好ましくは1～5当量である。

- 5 また、反応溶媒としては特に限定されないが、非プロトン性溶媒等が好ましい。反応温度は、特に限定されないが、好ましくは0～250℃、より好ましくは20～200℃である。

<現場成形ガスケットについて>

- 本発明の現場成形ガスケット用組成物は、重合体(I)を10～100重量%含有し、硬化させた時の硬化物がJIS K 6262に規定される圧縮永久歪が40%以下であることを特徴とするものである。組成物中の重合体(I)の含有量が10重量%を下回ると、十分な耐侯性、耐熱性、圧縮永久歪が得られない場合がある。重合体(I)の含有量は10～100重量%であるが、好ましくは15～99重量%であり、より好ましくは20～83重量%である。また特に現場成形ガスケット用途では、耐熱性やシール性が必要なことから、上記で述べた条件での圧縮永久歪が40%以下であることが好ましい。
- 10
- 15

- 本発明の現場成形ガスケット用組成物は、その硬化物の耐油性が、JIS K 2215に規定される陸用3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験のいずれか一項目で、重合体(I)の主鎖の繰り返し単位をアクリル酸ブチル単独に変えた重合体からなる組成物の硬化物の耐油性を上回る、良好な耐油性を有することが好ましい。
- 20

ここでの耐油性とは、JIS K 2215に規定される陸用3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験のことを示す。

- 本発明では、硬化物が上記JIS K 6258の浸漬試験のいずれか一項目において、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物を上回ったとき、硬化物の耐油性が良好であるという。上記のJIS K 6258の浸漬試験における項目としては、寸法変化、表面積変化、硬さ変化、引張強さなどの機械
- 25

36

的性質や、質量変化率および体積変化率などが挙げられ、これらの項目のうち、いずれか一つにおいて、硬化物が、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物を上回ることが好ましく、なかでも、質量変化率及び／または体積変化率に関して、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物の変化率を上回ることがさらに好ましい。

好ましくは、J I S K 6 2 5 8の浸漬試験のうち、浸漬した前後での硬化物の質量変化率が50%以下である。質量変化が50%より大きい場合は、硬化物が油を吸収して強度など機械物性が低下する傾向がある。

さらに好ましくは、潤滑油に浸漬した前後での硬化物の体積変化が、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物よりも少ないことである。体積変化が同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物よりも大きい場合は、硬化物が膨潤し、浸漬前の物性を維持することが出来ない傾向があるためである。

本発明の現場成形ガasket用組成物は、限定はされないが、本発明の効果を損なわない範囲で、表面硬化性の向上、タフネスの付与あるいは粘度低減による作業性の向上などを目的として、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用することもできる。

重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましく、(メタ)アクリロイル系基を有する、モノマー及び／又はオリゴマーがさらに好ましい。ここで、(メタ)アクリロイル系基とは、一般式(1) $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{R}^a)=\text{CH}_2$ (1) (式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)で表される基のことを言う。ここで R^a は、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合

37

性の基としては、（メタ）アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似するアクリル官能性基を持つものが好ましい。

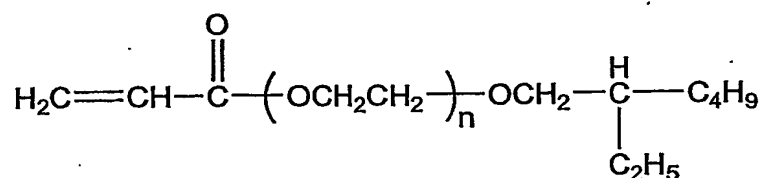
- 5 上記のモノマーの具体例としては、（メタ）アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。（メタ）アクリレート系モノマーとしては、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル
- 10 、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。

15

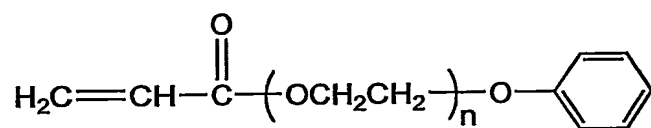
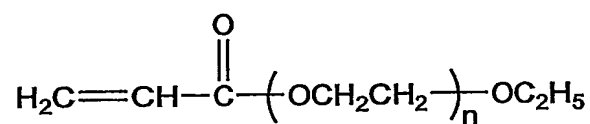
20

25

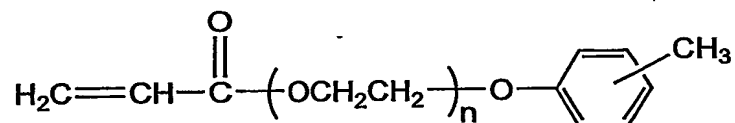
5



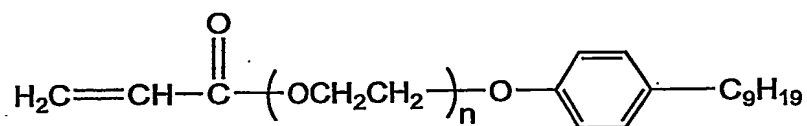
10



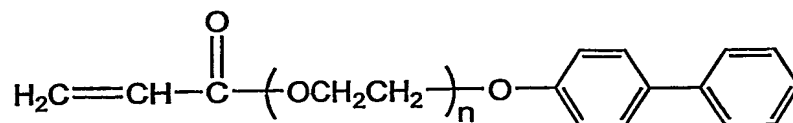
15



20

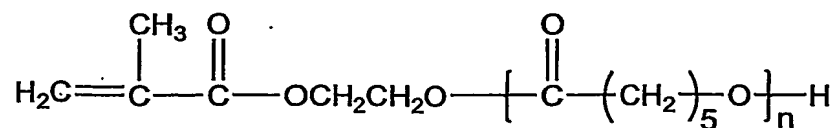
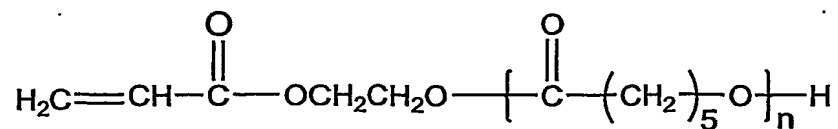


25

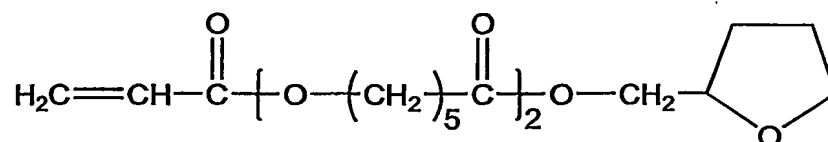


(上記の各式において、nは0又は1～40の整数を表す。)

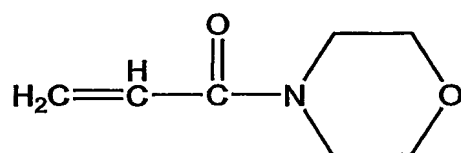
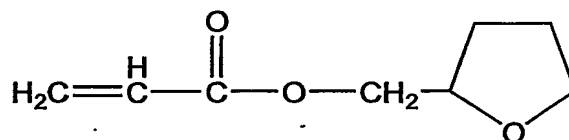
5



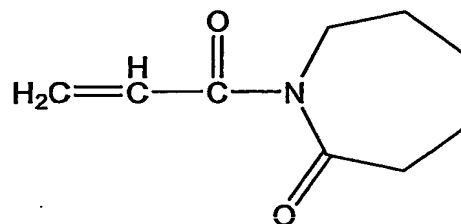
10



15



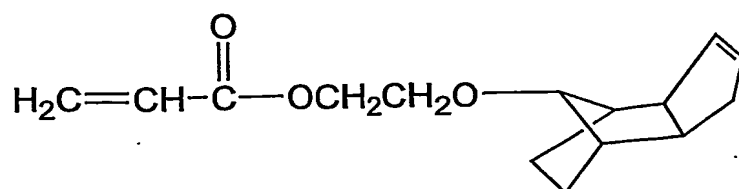
20



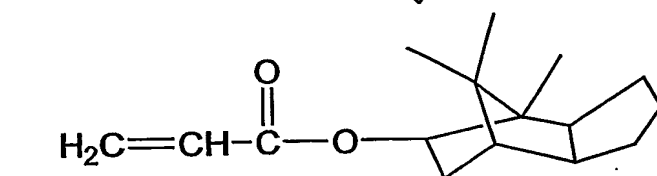
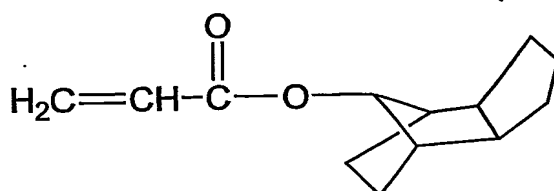
25

(上記の各式において、nは0又は1～40の整数を表す。)

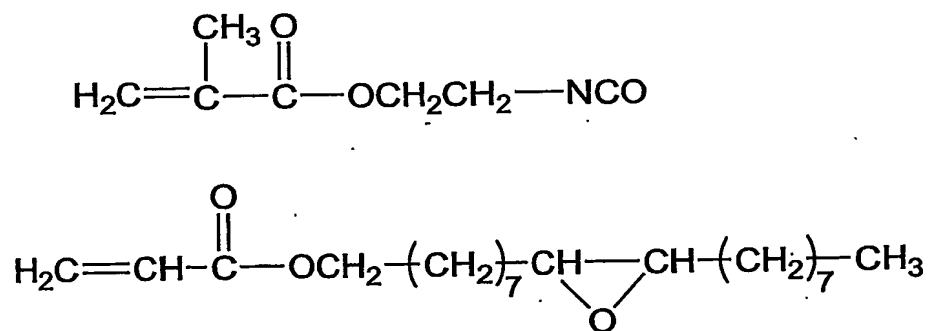
5



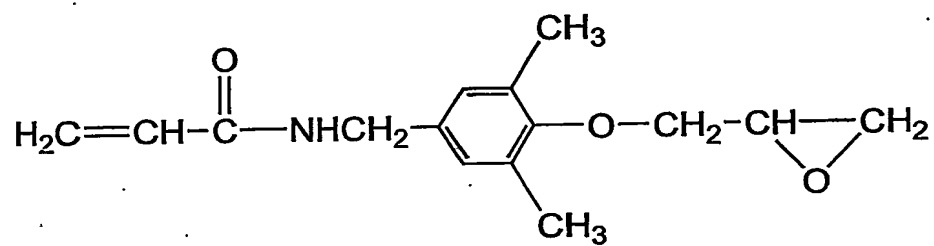
10



15



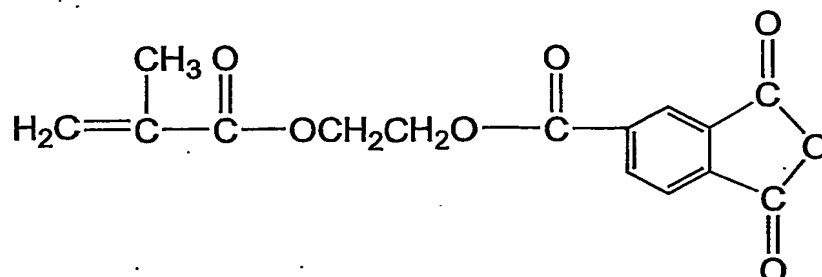
20



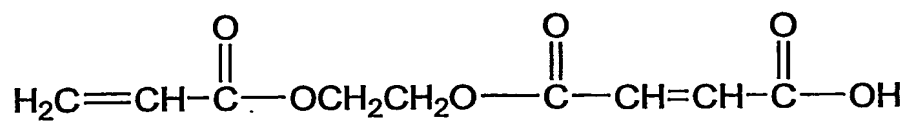
25

41

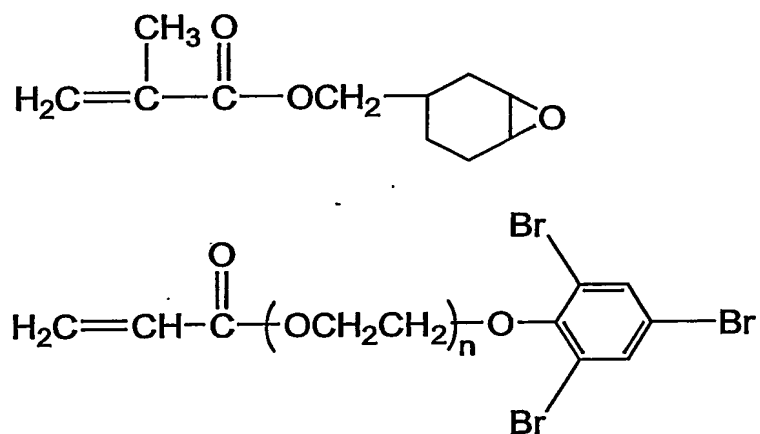
5



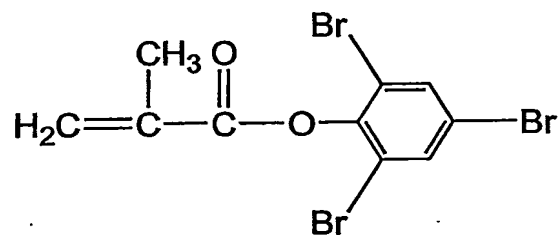
10



15

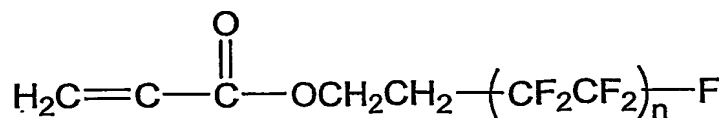


20

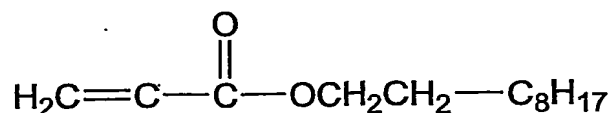


25

(上式において、nは0又は1～40の整数を表す。)



5



(上式において、 n は0又は1～20の整数を表す。)

- 10 スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

- 15 多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート
- 20 2-(2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラプロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

- 25 オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシジアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、

COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソプレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等）から得られたウレタン樹脂を水酸基含有（メタ）アクリレート（ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等）を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して（メタ）アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

また、（メタ）アクリロイル系基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、5000以下であることが好ましい。さらに表面硬化性の向上や、作業性向上のための粘度低減のために、モノマーを用いる場合には、分子量が1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

有機溶剤としては、通常、沸点が50～180℃のものが、塗工時の作業性、硬化前後の乾燥性に優れることから好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤；ジオキサンなどの環状エーテル系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

44

本発明の現場成形ガasket用組成物は、硬化物の強度向上などの観点から、補強性シリカの添加が有用である。補強性シリカとしては、ヒュームドシリカ、沈降法シリカなどが挙げられる。これらの中でも粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下であり、比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが補強性の効果から好ましい。また、表面

5 処理シリカ、例えば、オルガノシラン、オルガノシラザン、ジオルガノシクロポリシロキサン等で表面処理されたものは、成形に適した流動性を発現しやすいためさらに好ましい。補強性シリカ系のより具体的な例としては、特に限定されないが、フュームドシリカの1つである日本アエロジル社のアエロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ社工業のNipasil等が挙げられる。この補強

10 性シリカの添加量としては特に制限はないが、重合体(I)に対して0.1～100重量部、好ましくは0.5～80重量部、特に1～50重量部用いることが好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、補強性の改善効果が充分でないことがあり、100重量部を越えると該組成物の作業性が低下したりすることがある。また、上記補強性シリカは単独で使用しても良いし、2種以上併用

15 しても良い。

本発明の現場成形ガasket用組成物には、上記補強性シリカの他に、各種充填材を必要に応じて用いても良い。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等)、カーボンブラックのような補強性充填材；重質炭酸カルシウム、

20 膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、ペんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスパルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびガラスフィ

25 ラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等のような繊維状充填材等が挙げられる。

これら充填材のうちではカーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タ

ルクなどが好ましい。

また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバレーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の現場成形ガasket用組成物の作業性を改善し、該組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1～20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1～5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該組成物の貯蔵

安定性が低下することがある。

特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

- 5 一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や増量、コストダウン等を目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

- 重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に粉砕・加工したものである。粉砕方法については乾式法と湿式法があるが、
10 湿式粉砕品は本発明の現場成形ガasket用組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 50
15 m^2/g 以下が更に好ましく、 $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や増量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

- なお、比表面積の値とは、測定方法として J I S K 5 1 0 1 に準じて行な
20 った空気透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。）による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器 S S - 1 0 0 型を用いるのが好ましい。

- これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が 1.5
25 m^2/g 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大きい期待できる。

充填材を用いる場合の添加量は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して、充填材を5～1000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20～500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40～300重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、1000重量部を越えると該組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用する
5 も良いし、2種以上併用しても良い。

本発明の現場成形ガasket用組成物は、好ましくは（メタ）アクリル系重合体を主成分とするものであるため、接着性付与樹脂を添加する必要は必ずしもないが、必要に応じて、各種のものを使用することができる。具体例を挙げるならば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等である。

本発明の現場成形ガスケット用組成物には、物性を調製するために各種の添加
15 剤、例えば、老化防止材、可塑剤、物性調整剤、溶剤などを配合してもよい。

本発明の好ましい態様である、ビニル系重合体（I）としてアクリル系重合体を使用する場合、アクリル系重合体は本来、耐熱性、耐候性、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、光安定剤を適宜用いることができる。また老化防止剤は、重合時の重合制御にも用いることができ、物性制御を行なうことができる。酸化防止剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」（235～242）等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。例えば、MARK PEP-36、MARK AO-23等のチオエーテル系（以上いずれもアデカアーガス化学製）、Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos P-EPQ（以上いずれも日本チバガイギー製）等のようなリン系酸化防止剤等が挙げられる。なかでも、以下に示したようなヒンダードフェノ

ール系化合物が好ましい。ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ（又はジ又はトリ）（ α -メチルベンジル）フェノール、2, 2'-メチレンビス（4エチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-
 10 [3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、2, 4-ビス（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、オクタデシル-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド）、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4,
 15 , 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル）カルシウム、トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、2, 4-2, 4-ビス[（オクチルチオ）メチル]o-クレゾール、N, N'-ビス[3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル]ヒドラジン、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト、2-（5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール

、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH(以上いずれも大内新興化学工業製)、MARK AO-30、MARK AO-40、MARK AO-50、MARK AO-60、MARK AO-616、MARK AO-635、MARK AO-658、MARK AO-80、MARK AO-15、MARK AO-18、MARK 328、MARK AO-37(以上いずれもアデカアーガス化学製)、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL(以上いずれも日本チバガイギー製)、Sumilizer GA-80(以上いずれも住友化学製)等が例示できるがこれらに限定されるものではない。さらに、

アクリレート基とフェノール基を併せ持つモノアクリレートフェノール系酸化防止剤、ニトロキシド化合物等が挙げられる。モノアクリレートフェノール系酸化防止剤としては例えば、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（商品名スミライザ-5 GM）、2,4-ジ-*t*-アミル-6-[1-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート（商品名スミライザ-GS）などが例示される。ニトロキシド化合物としては、限定はされないが、2,2,6,6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2,2,5,5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが例示される。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2,2,6,6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2,2,6,6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1,1,3,3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N,N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。酸化防止剤は光安定剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐熱性が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75（以上いずれも日本チバガイギー製）などを使用しても良い。

可塑剤としては物性の調整、性状の調節等の目的により、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート

51

、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

重合体の製造時に用いてもよい溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。

また、本発明の現場成形ガasket用組成物には、各種支持体（プラスチックフィルム等）に対する接着性を向上させるために各種接着性改良剤を添加してもよい。例示するならば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等である。

25 <硬化方法について>

本発明の現場成形ガasket用組成物は、特に限定されないが、UVや電子線などの活性エネルギー線又は熱により硬化させることが好ましく、良好な硬化性、

52

圧縮永久歪を得るために特にUVや電子線などの活性エネルギー線による硬化が好ましい。

<活性エネルギー線硬化>

活性エネルギー線により硬化させる場合には現場成形ガasket用組成物として

5 光重合開始剤を含有することが好ましい。

光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3, 9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケター、2-クロロチオキサントーン等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。なお、上記光重合開始剤を使用する場合、必要により、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、パラターシャリーブチルカテコール等の如き重合禁止剤類を添加することもできる。

10
15
20
25

また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域

の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等の開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ポレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

- 5 光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001~10重量部が好ましい。

活性エネルギー線源としては特に限定されないが、その光重合開始剤の性質に応じて、例えば高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発

- 10 光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

また現場成形ガスケットとして必要な耐熱性やシール性を十分に満足させるために、活性エネルギー線硬化においては、上記で述べた条件での圧縮永久歪が30%以下であることが好ましく、20%以下であることがさらに好ましく、15%以下であることが特に好ましい。

- 15 <熱硬化>

熱により硬化させる場合には、現場成形ガスケット用組成物として熱重合開始剤を含有することが好ましい。

熱重合開始剤としては特に限定されないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸、及びレドックス開始剤が含まれる。

- 20 適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、
2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、
2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2, 2'-ア
25 ザビス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全て、DuPont Chemical から入手可能)、

2, 2'-アゾビス (2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス (メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ (2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート (Lupersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、
10 t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigonox 21-C50) (Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

15 適切なレドックス (酸化還元) 開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤とメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテート
20 に基づく系等が挙げられる。

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル

1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれるものが好ましい。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス (メチル
25 イソブチレート)、t-ブチルパーオキシピバレート、及びジ (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、

限定はされないが、典型的には、本発明のビニル系重合体（I）及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01～5重量部、より好ましくは約0.025～2重量部である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の開始剤が使用されるかのような量である。

熱硬化条件は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、重合体（I）及び添加される化合物等の種類により異なるが、50℃～250℃の範囲内が好ましく、70℃～200℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分～10時間の範囲内である。

また現場成形ガasketとして必要な耐熱性やシール性を十分に満足させるために、熱硬化においては、上記で述べた条件での圧縮永久歪が30%以下であることが好ましく、20%以下であることが特に好ましい。

＜末端に（メタ）アクリロイル基を有する耐油性の良好な（メタ）アクリル系重合体およびその硬化性組成物＞

本発明の（メタ）アクリロイル系重合体は、原子移動ラジカル重合により製造され、一般式（1）



（式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。）

で表される基（以下、単に「（メタ）アクリロイル基」と略することがある。）を分子末端に少なくとも1個有し、その硬化物の耐油性が、JIS K 2215に規定される陸用3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験のいずれか一項目で、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物を上回ることを特徴とする。本発明の（メタ）アクリロイル系重合体であれば、良好な耐油性を示す硬化物を与えることができる。

ここでの耐油性とは、上述の重合体（I）の場合と同様、JIS K

2215に規定される陸用3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の

浸漬試験のことを示す。

良好な耐油性とは、上述重合体（I）の場合と同様、上記の J I S K 6 2 5 8 の浸漬試験のいずれか一項目において、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物を上回ることを示す。

- 5 好ましくは、J I S K 6 2 5 8 の浸漬試験のうち、浸漬した前後での質量変化率が 5 0 % 以下である。質量変化が 5 0 % より大きい場合は、硬化物が油を吸収して強度など機械物性が低下する傾向がある。

- さらに好ましくは、潤滑油に浸漬した前後での硬化物の体積変化が、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物よりも少ないことである。体積変化
10 が同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物よりも大きい場合は、硬化物が膨潤し、浸漬前の物性を維持することが出来ない傾向があるためである。

本発明の末端に（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル系重合体は、上述の重合体（I）の原子移動ラジカル重合法を用いた製造法に同じである。

- 本発明の（メタ）アクリル系重合体の主鎖を構成する（メタ）アクリル系モノマーとしては、上述の重合体（I）と同様の（メタ）アクリル系モノマーを使用することができ、好ましいモノマーに関しても同様である。本発明の（メタ）アクリル系重合体の主鎖としては、アクリル系重合体であることが好ましく、さらにはアクリル酸エステル系重合体が好ましい。また、本発明の（メタ）アクリル系重合体の主鎖は、上述の重合体（I）と同様に、アクリル酸エチル及び／またはアクリル酸アルコキシアルキルを必須の構成単位とすることが
15 好ましく、中でも、アクリル酸アルコキシアルキルがアクリル酸 2-メトキシエチル及び／又はアクリル酸 2-エトキシエチルであることがさらに好ましい。
20

- 本発明の（メタ）アクリロイル系重合体は、前述の重合体（I）と同様に、
25 分子量分布は 1. 8 未満であることが好ましく、さらに好ましくは 1. 7 以下であり、より好ましくは 1. 6 以下であり、特に好ましくは 1. 5 以下であり、特別に好ましくは 1. 4 以下であり、最も好ましくは 1. 3 以下である。

57

本発明の（メタ）アクリロイル系重合体の数平均分子量は500～

100000の範囲が好ましく、3000～40000がさらに好ましい。
分子量が500以下であると、（メタ）アクリロイル系重合体の本来の特性が
5 発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難にな
る。

本発明の硬化性組成物は、上述の（メタ）アクリロイル基を分子末端に少なく
とも1個有する、原子移動ラジカル重合により製造された（メタ）アクリル系重
合体と、光重合開始剤または熱重合開始剤とを含みうる。本発明の硬化性組成物
によれば、良好な耐油性を有する硬化物を、生産性良く製造することができる。

10 ここでの光重合開始剤および熱重合開始剤やその添加量などに関しては、上述の
現場成形ガスケット用組成物と同様である。

本発明の硬化性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述の現場成
形ガスケット用組成物と同様に、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや、
各種添加剤を必要に応じて含有することができる。

15 本発明の硬化性組成物の硬化方法は、上述の上述の現場成形ガスケット用組成
物と同様の方法により実施することができる。本発明の硬化性組成物により得ら
れる硬化物の性状は、本発明の（メタ）アクリル系重合体の主鎖骨格や分子量に
依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

本発明の硬化性組成物より得られる硬化物は限定されないが、具体的な用途を
20 挙げるならば、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等のシーリ
ング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁
被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コー
ーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、注
型材料、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の
25 防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

〔実施例〕

以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および
5 「重量%」を表す。

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電
10 工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

下記実施例中、「平均末端（メタ）アクリロイル基数」は、「重合体1分子当たり導入された（メタ）アクリロイル基数の平均値」であり、 ^1H NMR分析およびGPCにより求められた数平均分子量により算出した。

本発明において、硬化物の「圧縮永久歪」はJIS K 6262に準拠し、
15 150℃で70時間、25%圧縮後の歪みを測定し、圧縮開放後に回復しなかった率を測定した。具体的には、圧縮装置により、スペーサーを用いて各実施例で作製されたシート状の硬化物を25%圧縮し、その圧縮状態を150℃で70時間維持した後、硬化物を圧縮装置から取り外して圧縮状態から解放し、23℃で30分経過後の硬化物の厚みを測定した。各硬化物の圧縮永久歪（Cs）は、測
20 定値を下記式に代入することによって求めた。

$$C_s (\%) = 100 \times [(t_0 - t_2) / (t_0 - t_1)]$$

なお、上記式において、 t_0 は硬化物の元（圧縮前）の厚さ（mm）、 t_1 はスペーサーの厚さ（mm）、 t_2 は圧縮装置から取り外した時点から30分経過後の硬化物の厚さ（mm）である。

25 硬化物の「耐油性」は、JIS K 2215に規定される陸用3種5号の潤滑油として、IRM-9-03オイル、およびエンジンオイル（商品名GEOMA、SJグレード、5W-30：JOMO製）を使用した。150℃で70時間、

これらの潤滑油に浸漬し、浸漬前後の重量変化を測定した。

(製造例1) (アクリロイル両末端ポリ (アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート) の合成)

- 臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチルー
- 5 2, 5-ジブROMOアジペートを開始剤としてアクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレートをモル数で25/46/29の比率で重合し、数平均分子量16500、分子量分布1.13の末端臭素基ポリ (アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート) を得た。
- 10 この重合体400gをN, N-ジメチルアセトアミド (400mL) に溶解させ、アクリル酸カリウム10.7gを加え、窒素雰囲気下、70℃で6時間加熱攪拌し、アクリロイル基末端ポリ (アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート) (以下、重合体〔1〕という) の混合物を得た。この混合液のN, N-ジメチルアセトアミドを減圧留去した後、残さにトル
- 15 エンを加えて、不溶分をろ過により除去した。濾液のトルエンを減圧留去して、重合体〔1〕を精製した。精製後の重合体〔1〕の数平均分子量は16900、分子量分布は1.14、平均末端アクリロイル基数は1.8であった。

(製造例2) (アクリロイル両末端ポリ (アクリル酸n-ブチル) の合成)

- 臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチルー
- 20 2, 5-ジブROMOアジペートを開始剤としてアクリル酸n-ブチルを重合し、数平均分子量25200、分子量分布1.20の末端臭素基ポリ (アクリル酸n-ブチル) を得た。

- この重合体300gをN, N-ジメチルアセトアミド (300mL) に溶解させ、アクリル酸カリウム5.3gを加え、窒素雰囲気下、70℃で3時間加熱攪
- 25 拌し、アクリロイル基末端ポリ (アクリル酸n-ブチル) (以下、重合体〔2〕という) の混合物を得た。この混合液のN, N-ジメチルアセトアミドを減圧留去した後、残さにトルエンを加えて、不溶分をろ過により除去した。

60

濾液のトルエンを減圧留去して、重合体〔2〕を精製した。精製後の重合体〔2〕の数平均分子量は27100、分子量分布は1.31、平均末端アクリロイル基数は2.0であった。

(実施例1)

- 5 製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、2,2-ジエトキシアセトフェノン0.2部、Irganox1010（チバスペシャリティケミカルズ製）1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

次いで、当該硬化性組成物を、メタルハライドランプ（80W/cm，照射距離15cm，ベルトスピード1.0m/分）に3回通して光照射を行ない、約2
10 mm厚のシート状の硬化物を得た。

(実施例2)

- 製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、アエロジルR972（日本アエロジル）20部、2,2-ジエトキシアセトフェノン0.2部、Irganox
1010（チバスペシャリティケミカルズ製）1部を加え、充分に混合して硬化
15 性組成物を得た。

次いで、当該硬化性組成物を、メタルハライドランプ（80W/cm，照射距離15cm，ベルトスピード1.0m/分）に3回通して光照射を行ない、約2
mm厚のシート状の硬化物を得た。

(実施例3)

- 20 製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、アエロジルR972（日本アエロジル）20部、パーブチルI（日本油脂製）0.5部、Irganox
1010（チバスペシャリティケミカルズ製）1部を加え、充分に混合して硬化
性組成物を得た。

次いで、当該硬化性組成物を、180℃で10分間プレスにて加熱し、その後
25 180℃で22時間乾燥機にて後養生させ、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

(実施例4)

61

製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、アロニックスM215（東亜合成）20部、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 2部、I r g a n o x 1010（チバスペシャリティケミカルズ製）1部を加え、十分に混合して硬化性組成物を得た。

- 5 次いで、当該硬化性組成物を、メタルハライドランプ（80W/cm，照射距離15cm，ベルトスピード1. 0m/分）に3回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

（実施例5）

- 10 製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、フェノキシエチルアクリレート20部、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 2部、I r g a n o x 1010（チバスペシャリティケミカルズ製）1部を加え、十分に混合して硬化性組成物を得た。

- 15 次いで、当該硬化性組成物を、メタルハライドランプ（80W/cm，照射距離15cm，ベルトスピード1. 0m/分）に3回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

（実施例6）

- 20 製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、アクリルモノマー混合物（モル比でブチルアクリレート/エチルアクリレート/メトキシエチルアクリレート＝25/46/29）5部、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 2部、I r g a n o x 1010（チバスペシャリティケミカルズ製）1部を加え、十分に混合して硬化性組成物を得た。

次いで、当該硬化性組成物を、メタルハライドランプ（80W/cm，照射距離15cm，ベルトスピード1. 0m/分）に3回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

- 25 （実施例7）

製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、パーブチルI（日本油脂製）0. 5部、I r g a n o x 1010（チバスペシャリティケミカルズ製）1部を

62

加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

次いで、当該硬化性組成物を、180℃で10分間プレスにて加熱し、その後180℃で22時間乾燥機にて後養生させ、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

5 (実施例8)

製造例2で得られた重合体〔2〕100部に、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0.2部、Irganox1010 (チバスペシャリティケミカルズ製) 1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

10 次いで、当該硬化性組成物を、メタルハイドランプ (80W/cm, 照射距離15cm, ベルトスピード1.0m/分) に3回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

(実施例9)

製造例2で得られた重合体〔2〕100部に、パーブチルI (日本油脂製) 0.5部、Irganox1010 (チバスペシャリティケミカルズ製) 1部を
15 加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

次いで、当該硬化性組成物を、180℃で10分間プレスにて加熱し、その後180℃で22時間乾燥機にて後養生させ、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

(比較例1)

20 末端がアルケニル化された分子量約1万のポリオキシプロピレングリコール100gと、分子中に平均5個のヒドロシル基と平均5個の α -メチルスチレン基を含有する鎖状シロキサン6.9gおよび0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン錯体0.64mlとを室温にて混合し、150℃で10分硬化させた。

25 実施例1～9で作成した硬化性組成物の配合を簡単にまとめたものを表1に示した。

表 1

	重合体 添加量 (部)	Irganox 1010添加 量(部)	アエロジル R972(部)	開始剤名 添加量(部)	添加物名 添加量	硬化 形式
実施例1	重合体[1] 100部	1	0	DEAP ¹⁾ 0.2部	なし	光
実施例2	重合体[1] 100部	1	20	DEAP 0.2部	なし	光
実施例3	重合体[1] 100部	1	20	パーブチルI 0.5部	なし	熱
実施例4	重合体[1] 100部	1	0	DEAP 0.2部	アロニックス M215 20部	光
実施例5	重合体[1] 100部	1	0	DEAP 0.2部	フェノキシエチル アクリレート 20部	光
実施例6	重合体[1] 100部	1	0	DEAP 0.2部	アクリルモノマー 混合物 5部	光
実施例7	重合体[1] 100部	1	0	パーブチルI 0.5部	なし	熱
実施例8	重合体[2] 100部	1	0	DEAP 0.2部	なし	光
実施例9	重合体[2] 100部	1	0	パーブチルI 0.5部	なし	熱

1) DEAP : 2, 2-ジエトキシアセトフェノン

実施例1～9と比較例1で作製した硬化物の硬度、耐油性（重量増分／
IRM903オイル，150℃×70時間）の結果を表2に示した。

表 2

	硬度 (Duro A)	耐油性 (質量増分 : %)
実施例 1 の硬化物	2 0	1 5
実施例 2 の硬化物	4 4	1 2
実施例 3 の硬化物	3 2	1 4
実施例 4 の硬化物	6 1	1 5
実施例 5 の硬化物	1 7	1 7
実施例 6 の硬化物	1 9	1 2
実施例 7 の硬化物	7	1 9
実施例 8 の硬化物	7	1 2 0
実施例 9 の硬化物	0	1 8 0
比較例 1 の硬化物	2 4	3 6 2

実施例で作製した硬化物の耐油性 (重量増分/エンジンオイル; 商品名
GEOMA、SJ グレード、5W-30 : JOMO 製, 150℃×70 時間)
の結果を表 3 に示した。

表 3

	耐油性 (質量増分 : %)
実施例 1 の硬化物	6
実施例 7 の硬化物	6
実施例 8 の硬化物	2 6
実施例 9 の硬化物	2 8

実施例 1 ~ 9 と比較例 1 で作製した硬化物の硬化養生後の機械物性を表 4 に示し
た。

表 4

	M50 (MPa)	M100 (MPa)	Tb (MPa)	Eb (%)
実施例 1 の硬化物	0.39	—	0.46	60
実施例 2 の硬化物	0.69	1.29	1.84	130
実施例 3 の硬化物	0.38	0.82	6.75	450
実施例 4 の硬化物	2.05	—	2.37	60
実施例 5 の硬化物	0.28	—	0.47	90
実施例 6 の硬化物	0.28	—	0.37	70
実施例 7 の硬化物	0.15	0.26	0.54	220
実施例 8 の硬化物	0.14	0.25	0.31	130
実施例 9 の硬化物	0.10	0.18	0.45	270
比較例 1 の硬化物	0.37	0.56	0.57	100

実施例 1 ～ 9 で作製した硬化物の硬化養生後の圧縮永久歪（25%圧縮／150℃×70時間）を表 5 に示した。

表 5

	圧縮永久歪(%)
実施例 1 の硬化物	5
実施例 2 の硬化物	15
実施例 3 の硬化物	27
実施例 4 の硬化物	7
実施例 5 の硬化物	14
実施例 6 の硬化物	11
実施例 7 の硬化物	10
実施例 8 の硬化物	4
実施例 9 の硬化物	15

請求の範囲

1. 一般式 (1)



(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

5 5 で表される基を1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体
[重合体 (I)] を10～100重量%含有し、硬化させた時の硬化物のJIS
K 6262に規定される圧縮永久歪が40%以下であることを特徴とする現場
成形ガスケット用組成物。

10 2. R^a が水素、または、炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とす
る請求の範囲第1項に記載の現場成形ガスケット用組成物。

3. R^a が水素、または、メチル基であることを特徴とする請求の範囲第2項
に記載の現場成形ガスケット用組成物。

4. 耐油性を要求される部位のシールに用いられることを特徴とする請求の範
囲第1項～第3項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

15 5. 耐油性および耐熱性を要求される部位のシールに用いられることを特徴と
する請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物
。

6. 自動車のエンジンの周辺に用いられることを特徴とする請求の範囲第1項
～第5項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

20 7. 自動車のオイルパン接合面のシールに用いられることを特徴とする請求の
範囲第1項～第6項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

8. 上記重合体 (I) を10～100重量%含有する現場成形ガスケット用組
成物であって、その硬化物の耐油性が、JIS K 2215に規定される陸用
3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験のいずれか一項目で
25 、重合体 (I) の主鎖の繰り返し単位をアクリル酸ブチル単独に変えた重合体か
らなる組成物の硬化物の耐油性を上回ることを特徴とする、請求の範囲第1項～
第7項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

67

9. 上記重合体 (I) を 10 ~ 100 重量% 含有する現場成形ガスケット用組成物であって、その硬化物の耐油性が、J I S K 2215 に規定される陸用 3 種 5 号の潤滑油に対する J I S K 6258 の浸漬試験において、浸漬した前後での質量変化率が 50 % 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 5 第 7 項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。
10. J I S K 2215 に規定される陸用 3 種 5 号の潤滑油に対する J I S K 6258 の浸漬試験において、その硬化物の浸漬した前後での質量変化が、重合体 (I) の主鎖の繰り返し単位をアクリル酸ブチル単独に変えた重合体からなる組成物の硬化物よりも小さいことを特徴とする請求の範囲第 8 項または請求の範囲第 9 項に記載の現場成形ガスケット用組成物。
- 10 11. J I S K 2215 に規定される陸用 3 種 5 号の潤滑油に対する J I S K 6258 の浸漬試験において、その硬化物の浸漬した前後での体積変化が、重合体 (I) の主鎖の繰り返し単位をアクリル酸ブチル単独に変えた重合体からなる組成物の硬化物よりも小さいことを特徴とする請求の範囲第 8 項 ~ 15 第 10 項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。
12. 重合体 (I) が、(メタ) アクリル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 11 項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。
13. 重合体 (I) が、アクリル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 12 項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。
- 20 14. 重合体 (I) が、アクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 13 項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。
15. アクリル酸エチル及び／又はアクリル酸アルコキシアルキルを重合体 (I) の必須な構成単位とすることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 14 項のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。
- 25 16. アクリル酸アルコキシアルキルが、アクリル酸 2-メトキシエチル及び／又はアクリル酸 2-エトキシエチルである請求の範囲第 15 項に記載の現場成形ガスケット用組成物。

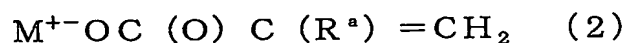
68

17. 重合体 (I) が、スチレン系重合体である請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。

18. 重合体 (I) が以下の工程：

末端にハロゲン基を有するビニル系重合体に、

5 一般式2

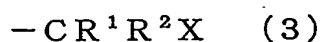


(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを表す。)

で示される化合物を反応させること；

10 により製造されるものである請求の範囲第1項～第17項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。

19. 末端にハロゲン基を有するビニル系重合体が一般式3



(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。

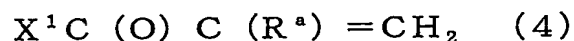
15 X は、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)

で示されるものである請求の範囲第18項に記載の現場成形ガasket用組成物。

20. 重合体 (I) が以下の工程：

末端に水酸基を有するビニル系重合体に、

20 一般式4



(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 X^1 は塩素、臭素、または水酸基を表す。)

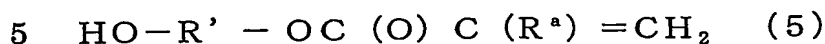
で示される化合物を反応させること；

25 により製造されるものである請求の範囲第1項～第17項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。

21. 重合体 (I) が以下の工程：

(1) 末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、

(2) 残存イソシアネート基と一般式5



(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 R' は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

で示される化合物と反応させること；

により製造されるものである請求の範囲第1項～第17項のいずれかに記載の現

10 場成形ガasket用組成物。

22. 重合体 (I) の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合により製造されるものである請求の範囲第1項～第21項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。

23. 重合体 (I) の主鎖が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されるものである請求の範囲第1項～第21項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。

24. リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求の範囲第22項に記載の現場成形ガasket用組成物。

25. 重合体 (I) の主鎖が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒とした原子移動ラジカル重合法で(メタ)アクリル系モノマーを重合することにより得られることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の現場成形ガasket用組成物。

26. 原子移動ラジカル重合の触媒である遷移金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、または鉄の錯体より選ばれることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の現場成形ガasket用組成物。

27. 遷移金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求の範囲第26項に記載の現場成形ガasket用組成物。

28. 重合体(I)の数平均分子量が、3000以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第27項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。

5 29. 重合体(I)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比の値が1.8未満のものである請求の範囲第1項～第28項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。

30. ラジカル重合性の基を持つ、モノマー及び／又はオリゴマーをさらに含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第29項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。
10

31. アニオン重合性の基を持つ、モノマー及び／又はオリゴマーをさらに含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第29項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。

32. (メタ)アクリロイル系基を有する、モノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求の範囲第30項または第31項に記載の現場成形ガasket用組成物。
15

33. (メタ)アクリロイル系基を有し、さらに数平均分子量が5000以下である、モノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求の範囲第32項に記載の現場成形ガasket用組成物。

20 34. 光重合開始剤をさらに含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第33項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。

35. 光重合開始剤が光ラジカル開始剤である請求の範囲第34項に記載の現場成形ガasket用組成物。

25 36. 光重合開始剤が光アニオン開始剤である請求の範囲第34項に記載の現場成形ガasket用組成物。

37. 熱重合開始剤をさらに含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第33項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物。

38. 熱重合開始剤が、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸物、及びレドックス開始剤からなる群より選択されるものであることを特徴とする請求の範囲第37項に記載の現場成形ガasket用組成物。

39. 請求の範囲第1項～第38項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物から得られる現場成形ガasket。

40. 請求の範囲第34項～第36項のいずれかに記載の現場成形ガasket用組成物に活性エネルギー線を照射させることにより得られる現場成形ガasket。

41. JIS K 6262に規定される圧縮永久歪が30%以下であることを特徴とする請求の範囲第40項に記載の現場成形ガasket。

42. JIS K 6262に規定される圧縮永久歪が20%以下であることを特徴とする請求の範囲第40項に記載の現場成形ガasket。

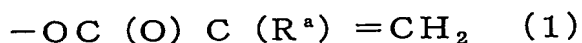
43. JIS K 6262に規定される圧縮永久歪が15%以下であることを特徴とする請求の範囲第40項に記載の現場成形ガasket。

44. 請求の範囲第37項または第38項に記載の現場成形ガasket用組成物の熱硬化により得られる現場成形ガasket。

45. JIS K 6262に規定される圧縮永久歪が30%以下であることを特徴とする請求の範囲第44項に記載の現場成形ガasket。

46. JIS K 6262に規定される圧縮永久歪が20%以下であることを特徴とする請求の範囲第44項に記載の現場成形ガasket。

47. 一般式(1)

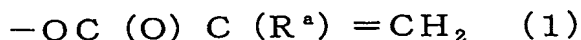


(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体〔重合体(I)〕を10～100重量%混合させることにより、硬化させた時の硬化物のJIS K 6262に規定される圧縮永久歪を40%以下にする、ことを特徴とする硬化性組成物の調製方法。

48. 前記硬化性組成物が現場成形ガスケット用組成物である、請求の範囲第47項に記載の方法。

49. 一般式(1)



5 (式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を分子末端に少なくとも1個有し、その硬化物の耐油性が、JIS K 2215に規定される陸用3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験のいずれか一項目で、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物を上回ることを特徴とする、原子移動ラジカル重合により製造された

10 (メタ)アクリル系重合体。

50. 一般式(1)



(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

15 で表される基を分子末端に少なくとも1個有し、その硬化物の耐油性が、JIS K 2215に規定される陸用3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験のうち、その硬化物の浸漬した前後での質量変化率が50%以下であることを特徴とする、原子移動ラジカル重合により製造された(メタ)アクリル系重合体。

20 51. 請求の範囲第49項または請求の範囲第50項に記載の潤滑油に浸漬した前後でのその硬化物の質量変化が、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物よりも少ない、耐油性を持つことを特徴とする請求の範囲第49項または請求の範囲第50項に記載の(メタ)アクリル系重合体。

25 52. 請求の範囲第49項または請求の範囲第50項に記載の潤滑油に浸漬した前後でのその硬化物の体積変化が、同一構造を持つアクリル酸ブチル単独重合体の硬化物よりも少ない、耐油性を持つことを特徴とする請求の範囲第49項～第51項のいずれかに記載の(メタ)アクリル系重合体。

53. 分子量分布が1.8未満である請求の範囲第49項～第52項のいずれかに記載の(メタ)アクリル系重合体。

54. 主鎖が、アクリル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第49項～第53項のいずれかに記載の(メタ)アクリル系重合体。

55. 主鎖が、アクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第54項に記載の(メタ)アクリル系重合体。

56. アクリル酸エチル及び／又はアクリル酸アルコキシアルキルをアクリル系重合体の必須な構成単位とすることを特徴とする請求の範囲第54項に記載の(メタ)アクリル系重合体。

10 57. アクリル酸アルコキシアルキルが、アクリル酸2-メトキシエチル及び／又はアクリル酸2-エトキシエチルである請求の範囲第56項に記載の(メタ)アクリル系重合体。

58. 末端にハロゲン基を有する(メタ)アクリル系重合体に、
一般式(2)

15 $M^{+}OC(O)C(R^a)=CH_2$ (2)

(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^{+} はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを表す。)

で示される化合物を反応させること；

により製造されるものである請求の範囲第49項～第57項のいずれかに記載の

20 (メタ)アクリル系重合体。

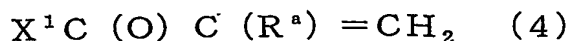
59. 末端にハロゲン基を有する(メタ)アクリル系重合体が一般式(3)
 $-CR^1R^2X$ (3)

(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。

X は、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)

25 で示されるものである請求の範囲第58項に記載の(メタ)アクリル系重合体。

60. 末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体に、
一般式（4）



（式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 X^1 は塩素、臭
5 素、または水酸基を表す。）

で示される化合物を反応させること；

により製造されるものである請求の範囲第49項～第57項のいずれかに記載の
（メタ）アクリル系重合体。

61. （1）末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体に、ジイソシア
10 ネート化合物を反応させ、

（2）残存イソシアネート基と一般式（5）



（式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 R' は炭素数2
～20の2価の有機基を表す。）

15 で示される化合物と反応させること；

により製造されるものである請求の範囲第49項～第57項のいずれかに記載の
（メタ）アクリル系重合体。

62. 主鎖が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始
剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯
20 体を触媒とした原子移動ラジカル重合法で（メタ）アクリル系モノマーを重合す
ることにより得られることを特徴とする請求の範囲第49項～第61項のいずれ
かに記載の（メタ）アクリル系重合体。

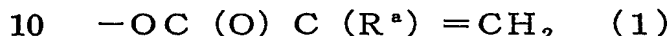
63. 下記の2成分：(A) 請求の範囲第49項～第62項のいずれかに記載の、一般式(1)



(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

- 5 で表される基を分子末端に少なくとも1個有する、原子移動ラジカル重合により製造された(メタ)アクリル系重合体、(B) 光重合開始剤、を必須成分とする硬化性組成物。

64. 下記の2成分：(A) 請求の範囲第49項～第62項のいずれかに記載の、一般式(1)



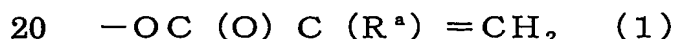
(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を分子末端に少なくとも1個有する、原子移動ラジカル重合により製造された(メタ)アクリル系重合体、(B) 熱重合開始剤、を必須成分とする硬化性組成物。

- 15 65. 請求の範囲第49項～第62項のいずれかに記載のアクリル系重合体を含有することを特徴とする現場成形ガasket用組成物。

66. 請求の範囲第49項～第62項のいずれかに記載のアクリル系重合体を含有する硬化性組成物から得られることを特徴とする成形体。

67. 一般式(1)



(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を分子末端に少なくとも1個有し、アクリル酸エチル及び／又はアクリル酸アルコキシアルキルを(メタ)アクリル系重合体の必須な構成単位とし、原子移動ラジカル重合により製造された(メタ)アクリル系重合体を含有する
25 、硬化性組成物。

68. アクリル酸アルコキシアシルが、アクリル酸 2-メトキシエチル及び／又はアクリル酸 2-エトキシエチルである請求の範囲第 67 項に記載の硬化性組成物。

69. 硬化性組成物が現場成形ガスケット用組成物である、請求の範囲第 67 項または請求の範囲第 68 項に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L3/00, C08F20/18, C09K3/10, F16J15/10, 15/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/14, C08F20/00-20/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-119350 A (Kaneka Corp.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; Par. Nos. [0019] to [0141] (Family: none)	1-5, 8-29, 34, 39, 47-62, 65-69
X	JP 2000-186112 A (Kaneka Corp.), 04 July, 2000 (04.07.00), Claims; Par. Nos. [0012] to [0199] & WO 2000/020468 A1 & EP 1179545 A1	1-5, 8-69
X	JP 2000-072816 A (Kaneka Corp.), 07 March, 2000 (07.03.00), Claims; Par. Nos. [0017] to [0081] & WO 1999/043719 A1 & EP 1059308 A1	1-69



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2004 (08.12.04)Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014139

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 1999/065963 A1 (Kaneka Corp.), 23 December, 1999 (23.12.99), Claims; detail explanation of the invention & EP 1160266 A1	1-29, 34-69

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L 33/00、C08F 20/18、C09K 3/10、
F16J 15/10、15/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L 1/00~101/14、C08F 20/00~20/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-119350 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.04.25, 【特許請求の範囲】、【0019】~【141】 (ファミリーなし)	1-5, 8-29, 34, 39, 47-62, 65-69
X	JP 2000-186112 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.07.04, 【特許請求の範囲】、【0012】~【0199】 & WO 2000/020468 A1 & EP 1179545 A1	1-5, 8-69

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.12.2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4J

3236

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-072816 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.03.07, 【特許請求の範囲】、【0017】～【0081】 & WO 1999/043719 A1 & EP 1059308 A1	1-69
X	WO 1999/065963 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 1999.12.23, 【特許請求の範囲】、【発明の詳細な説明】 & EP 1160266 A1	1-29, 34-69